

IDS (5)

(51)

Int. Cl. 2:

C 08 F 2/00

C 08 F 120/02

(19)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behörden

DE 29 24 663 A 1

(11)

Offenlegungsschrift

29 24 663

(21)

Aktenzeichen:

P 29 24 663.7-44

(22)

Anmeldetag:

19. 6. 79

(43)

Offenlegungstag:

20. 12. 79

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

19. 6. 78 Japan P 73232-78

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion aus wasserlöslicher Polymermasse

(71)

Anmelder:

Showa Denko K.K., Tokio

(74)

Vertreter:

Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.;
Glaeser, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

(72)

Erfinder:

Hosoda, Yoshikazu; Ishihara, Shigenobu; Kobayashi, Shoichi;
Yokohama, Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 29 24 663 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion mit guter Stabilität und Fließfähigkeit aus einer wasserlöslichen Polymermasse, dadurch gekennzeichnet, dass (a) wenigstens ein zur Bildung eines wasserlöslichen Polymeren befähigtes äthylenisch ungesättigtes Monomeres in einer wässrigen Lösung aus (b) wenigstens einem wasserlöslichen Polymeren, das von dem aus dem Monomeren (a) hergeleiteten Polymeren unterschieden ist, polymerisiert wird, wobei die wässrige Lösung 3 bis 150 Gew.teile des wasserlöslichen Polymeren (b) je 100 Gew.teile Wasser enthält und die Menge des Monomeren(a) 10 bis 150 Gew.teile je 100 Gew.teile Wasser beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) im Bereich von 1 : 5 bis 5 : 1 liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 5 bis 125 Gew.teile des wasserlöslichen Polymeren (b) je 100 Gew.teile Wasser enthält.

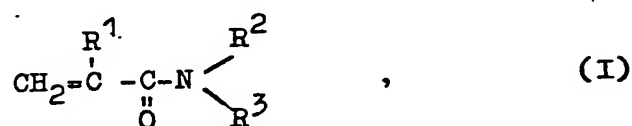
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 10 bis 100 Gew.teile des wasserlöslichen Polymeren (b) je 100 Gew.teile Wasser enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Monomeren (a) 10 bis 100 Gew.teile je 100 Gew.teile Wasser beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Monomeren (a) zu dem wasserlöslichen Polymeren (b) im Bereich von 1 : 2,5 bis 2,5 : 1 liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomeres (a) eine Verbindung mit einer Acrylgruppe verwendet wird.

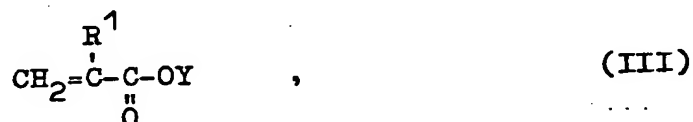
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomeres (a) Verbindungen der folgenden Formeln eingesetzt werden:



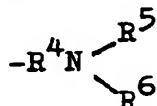
worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten,



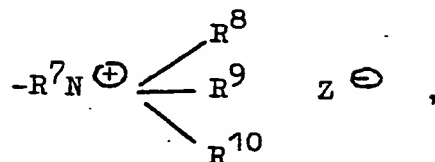
worin R ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder ein Halogenatom und X ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall oder die Gruppierung $-\text{NH}_4$ bedeutet und/oder



worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und Y eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



bedeuten, worin R^4 und R^7 eine Alkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^5 , R^6 , R^8 und R^9 eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^{10} eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Benzylgruppe oder die Gruppierung $-\text{CH}_2\text{COOH}$ und Z ein Halogenatom, SO_3OCH_3 , $1/2 \text{SO}_4$, CH_3SO_3 oder CH_3COO darstellen.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomeres (a) Acrylamid, Mono- und Dimethylacrylamide, N-Hydroxyäthylacrylamid, Acrylsäure, Alkaliacrylate, Methacrylsäure, Alkalimethacrylate, α -Chloracrylsäure, Dimethylaminoäthylmethacrylat, Diäthylaminoäthylacrylat, β -Methacroyloxyäthyltrimethylammoniumchlorid und/oder β -Methacroyloxyäthyltrimethylammoniumsulfat verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlösliches Polymeres (b) wasserlösliche Polymere mit einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000 und die in den Struktureinheiten wenigstens eine funktionelle Gruppe bestehend aus Äther-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Imino-, tert-Amino-, quaternären Ammonium- und/oder Hydrazinogruppen enthalten, verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, dass die als wasserlösliches Polymeres (b) verwendete Komponente ein wasserlösliches Polymeres enthält, in dessen Struktureinheiten wenigstens eine funktionelle Gruppe, bestehend aus Äther-, Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen vorliegt.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die als wasserlösliches Polymeres (b) verwendete Komponente wenigstens 10 Gew.% eines wasserlöslichen Polymeren aufweist, das in seinen Struktureinheiten wenigstens eine funktionelle Gruppe, bestehend aus Äther-, Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen enthält.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlösliches Polymeres (b) Polyäthylenglykol, Polyäthylenoxid, Polyvinylalkohol, ein Copolymeres aus Äthylenglykol und Propylenglykol, Polypropylenglykol, Polyäthylenimin, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin und/oder lösliche Stärke verwendet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Gegenwart eines radikalischen Initiators bei einer Temperatur von 10 bis 100° C durchgeführt wird, bis die Umwandlung des Monomeren wenigstens 90 % erreicht.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein wasserlösliches, anorganisches Salz während der Polymerisation in einer Menge vorliegt, in der es in Wasser löslich ist oder in der angegebenen Menge zu der durch die Polymerisation erhaltenen Dispersion zugesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Polymerisation ein organisches Lösungsmittel, das in Wasser löslich ist, jedoch nicht zur Lösung der erhaltenen Polymermasse befähigt ist, zu der Dispersion in einer Menge zugegeben wird, in der es in Wasser löslich ist.

16. Wässrige Dispersion aus einer Polymermasse hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 15.

WIEGAND NIEMANN
KOHLER GERNHARDT GLAESER

PATENTANWÄLTE
Zugelassen beim Europäischen Patentamt

MÜNCHEN
DR. E. WIEGAND
DR. M. KOHLER
DIPL.-ING. C. GERNHARDT

HAMBURG
DIPL.-ING. J. GLAESER

DIPL.-ING. W. NIEMANN
OF COUNSEL

6

2924663

TELEFON: 089-555476/7
TELEGRAMME: KARPATENT
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

19. Juni 1979

W. 43 476/79 Ko/Ni

Showa Denko K.K.
Tokyo/Japan

Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dis-
persion aus wasserlöslicher Polymermasse

Die Erfindung betrifft eine wäßrige Dispersion mit guter Stabilität und Fließfähigkeit aus einer wasserlöslichen Polymermasse und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Der Ausdruck "gute Stabilität" bedeutet, daß die wäßrige Dispersion keine Schichttrennung während langzeitiger Lagerung entwickelt. Der Ausdruck "gute Fließfähigkeit" bedeutet, daß im Hinblick auf den Polymergehalt die wäßrige Dispersion eine niedrigere Viskosität besitzt als wäßrige Dispersionen aus wasserlöslichen Polymeren.

Kurz gesagt, kann die wäßrige Dispersion einer wasserlöslichen Polymermasse durch Polymerisation (a) einer

909851/0950

spezifischen Menge eines zur Bildung eines wasserlöslichen Polymeren befähigten äthylenisch ungesättigten Monomeren in (b) einer spezifischen Menge einer ein wasserlösliches Polymeres enthaltenden wäßrigen Lösung unter Einstellung des Gewichtsverhältnisses von (a) zu (b) auf einen angegebenen Wert hergestellt werden. Das erhaltene Produkt ist eine wäßrige Dispersion mit solcher Form, daß feine Teilchen aus einem wasserlöslichen Polymeren von hohem Molekulargewicht, das aus dem Monomeren (a) und dem wasserlöslichen Polymeren (b) aufgebaut ist, gleichmäßig in einem wäßrigen Medium verteilt sind. Diese wäßrige Dispersion besitzt die Eigenschaft, durch Verdünnen mit Wasser rasch eine gleichmäßige wäßrige Lösung zu ergeben.

Die wäßrige Dispersion gemäß der Erfindung, falls erforderlich in Form einer wäßrigen Lösung durch Verdünnen mit Wasser, kann in vorteilhafter Weise in einer Anzahl technischer Gebiete verwendet werden, wie beispielsweise als Flockungsmittel, Verdickungsmittel, Bodenkonditionierungsmittel, Klebstoffe, Nahrungsmittelzusätze, Dispergiermittel, Detergenzien, Zusätze für Arzneimittel oder Kosmetika und dergleichen.

Wasserlösliche Polymere, die aus zur Bildung wasserlöslicher Polymerer befähigten äthylenisch ungesättigten Monomeren erhalten werden, standen auf dem Markt zur Verwendung in den verschiedenen oben erwähnten Gebieten zur Verfügung. Als typische Beispiele wurden wasserlösliches Polyacrylamid, Polynatriumacrylat und quaternäre Salze von Polydimethylaminoäthylmethacrylat als Flockungsmittel oder Fällungsmittel in der Pulpenindustrie, der Bauxitbehandlungsstufe bei der Aluminiumoxidherstellung, bzw. der Abwasserbehandlung, verwendet. Das Polynatriumacrylat ist auch brauchbar als Zusammenbackmittel bei der Nahrungsmittelbehandlung, wie beispielsweise Wurst oder als Verdickungsmittel für Latices und andere Materialien.

In fast allen Fällen werden derzeit die vorstehend erwähnten üblichen wasserlöslichen Polymeren in Pulverform auf den Markt gebracht, und der Verbraucher löst das Pulver zur tatsächlichen Anwendung auf. Das pulverförmige Polymere quillt in Wasser und die Teilchen flocken oder werden gelartig. Es ist sehr schwierig, ein derartiges Polymeres in Wasser zu lösen, und es ist tatsächlich unmöglich, eine konzentrierte gleichmäßige wäßrige Lösung zu bilden. Daher erfahren die Verbraucher häufig den Nachteil der Pulverzerstreuung und die Schwierigkeit, eine gleichmäßige Polymerlösung unter Verwendung des auf dem Markt erhältlichen pulverförmigen Polymeren zu bilden. Trotz einer derartigen Unbequemlichkeit werden wasserlösliche Polymere derzeit in Pulverform geliefert. Dies geht hauptsächlich darauf zurück, daß übliche Polymerisationsverfahren nicht in der Lage sind, hochkonzentrierte wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von wasserlöslichen Polymeren von hohem Molekulargewicht zu erreichen. Außer der Schwierigkeit bei der Anwendung, ist die Herstellung von pulverförmigen Polymeren unwirtschaftlich. Es ist offensichtlich, daß bei der Gewinnung eines pulverförmigen Polymeren aus einer durch ein übliches Polymerisationsverfahren erhaltenen wäßrigen Polymerlösung die zur Verdampfung einer großen Menge Wasser und zur Trocknung des Pulvers erforderlichen Kosten und die notwendige Wärmeenergie groß sind. Übliche Polymerisationsmethoden zur Herstellung wasserlöslicher Polymerer aus äthylenisch ungesättigten Monomeren sind nachfolgend ausführlich beschrieben.

Die allgemeinste übliche Methode zur Herstellung von wasserlöslichen Polymeren besteht in einer Lösungspolymerisationsmethode unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel. Diese Methode besitzt den Vorteil, daß die Polymerisation leicht unter Verwendung einer wäßrigen Lösung eines Monomeren in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators durchgeführt

werden kann, und es ist einfach, ein Polymeres von hohem Molekulargewicht zu erhalten. Jedoch besitzt das Verfahren folgende Nachteile.

- (1) Die Reaktionswärme ist äußerst schwierig in dem Polymerisationsprozeß abzuführen.
- (2) Da eine Grenze (5 bis 30%) der Konzentration des Monomeren in der wäßrigen Lösung während der Polymerisation besteht, ist die Produktivität schwierig zu erhöhen.
- (3) Mit fortschreitender Reaktion nimmt das Reaktionsgemisch erheblich hinsichtlich der Viskosität zu, und es ist schwierig, zu rühren, wodurch ^{sich} ein gelartiges Produkt ergibt. Das gelartige Produkt ist sehr unbequem zu handhaben und zu pulverisieren, so daß komplizierte Behandlungsstufen, wie beispielsweise Gewinnung, Trocknung und Pulverisierung erforderlich sind.

In dem Versuch, diesen Nachteil zu beheben, wurde eine Fällungspolymerisation, bei der die Polymerisation in einem zur Lösung des Monomeren, jedoch nicht des Polymeren befähigten organischen Lösungsmittel durchgeführt wird und das erhaltene Polymere als Niederschlag abgetrennt wird und eine Wasser-in-Ölsuspensionspolymerisation vorgeschlagen, wobei ein Gemisch aus dem Monomeren und Wasser mit Hilfe eines oberflächenaktiven Mittels in einem organischen Lösungsmittel dispergiert wird, indem sowohl das Monomere als auch das Polymere wenig löslich ist und dann polymerisiert wird. Diese Verfahren besitzen jedoch verschiedene Nachteile. Beispielsweise ist es, da ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, schwierig, ein Polymeres von hohem Molekulargewicht zu erhalten. Darüber hinaus ist eine großräumige Vorrichtung vom Standpunkt der Gewinnung des organischen Lösungsmittels erforderlich. Das erhaltene Polymere löst sich nicht leicht

gleichmäßig in Wasser und neigt zur Bildung einer gelartigen Masse. Wenn sich einmal die gelartige Masse gebildet hat, kann Wasser nicht leicht in das Innere der gelartigen Masse eindringen und es sind erhebliche Zeiträume zur Lösung des Polymeren erforderlich.

Außer den vorstehenden Verfahren wurde auch ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein wasserlösliches äthylensich ungesättigtes Monomeres in einem hydrophobem flüssigen organischen Dispergiermedium, das ein Emulgiermittel enthält, unter Bildung einer Wasser-in-Ölemulsion polymerisiert wird und in Gegenwart von Wasser in eine Öl-in-Wasseremulsion ohne Trennung des erhaltenen Polymeren überführt wird, wobei die endgültige Öl-in-Wasseremulsion für die tatsächliche Anwendung verwendet wird. Da jedoch eine große Menge eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels verwendet wird, wird die Sekundärverunreinigung durch das organische Lösungsmittel ein Problem, und ein oberflächenaktives Mittel ist erforderlich, um die Wasser-in-Ölemulsion in die Öl-in-Wasseremulsion zu überführen. Darüber hinaus ist die Stabilität der Dispersion nicht zufriedenstellend, und es kann während der Lagerung oder des Transports Coagulation eintreten.

Gemäß der Erfindung wurde nun ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion eines wasserlöslichen Polymeren frei von den Nachteilen der verschiedenen üblichen oben beschriebenen Methoden gefunden. Nach diesem Verfahren wird die Polymerisation in einfacher Weise ohne Herbeiführung einer Zunahme der Viskosität, wodurch es schwierig wird, das Reaktionsgemisch zu rühren, durchgeführt, und es kann eine wässrige Dispersion eines Polymeren in einer nicht vorhersehbaren hohen Konzentration in einem stabilen und hoch fließfähigen Zustand erhalten werden. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren ist demjenigen hochmolekularer Polymerer äquivalent, die durch übliche wässrige Lösungspolymerisationsmethoden erhalten werden. Die nach dem Verfahren der

Erfindung erhaltene wäßrige Dispersion eines wasserlöslichen Polymeren kann in einfacher Weise mit Wasser zu einer gleichmäßigen wäßrigen Lösung des Polymeren verdünnt werden, ohne die mit pulverförmigen Polymeren verbundenen Schwierigkeiten. Die erhaltene wäßrige Lösung kann in vorteilhafter Weise auf Flockungsmittel und andere nachfolgend beschriebene Verwendungen angewendet werden.

Die Erfindung wird nachfolgend im einzelnen beschrieben.

Gemäß der Erfindung ergibt sich ein Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion mit guter Stabilität und Fließfähigkeit aus einer wasserlöslichen Polymermasse, wobei (a) wenigstens ein zur Bildung eines wasserlöslichen Polymeren befähigtes äthylenisch ungesättigtes Monomeres in einer wäßrigen Lösung aus (b) wenigstens einem wasserlöslichen Polymeren, das sich von dem aus dem Monomeren hergeleiteten Polymeren unterscheidet, polymerisiert wird, wobei die wäßrige Lösung 3 bis 150 Gewichtsteile des wasserlöslichen Polymeren (b) je 100 Gewichtsteile Wasser enthält und die Menge des Monomeren (a) 10 bis 150 Gewichtsteile des Wassers beträgt, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) im Bereich von 1 : 5 bis 5 : 1 liegt.

Das charakteristische Merkmal des Verfahrens der Erfindung besteht darin, daß eine relativ große Menge des äthylenisch ungesättigten Monomeren (a) in einer wäßrigen Lösung polymerisiert wird, welche eine relativ große Menge des wasserlöslichen Polymeren (b) enthält. Nach dem Verfahren der Erfindung tritt keine Erhöhung der Viskosität, welche die Schwierigkeit des Rührens herbeiführen könnte, während des Polymerisationsverfahrens auf. Das erhaltene Produkt besitzt gute Stabilität und Fluidität, trotz der Tatsache, daß es eine relativ hohe Konzentration besitzt. Darüber hinaus kann die wäßrige Dispersion in einfacher Weise mit Wasser zu einer gleich-

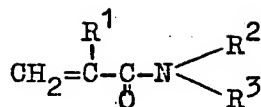
mäßigen wäßrigen Lösung verdünnt werden. Man nimmt an, daß diese Vorteile folgenden Gründen zuzuschreiben sind.

Wenn nach dem Verfahren der Erfindung des wasserlöslichen äthylenisch ungesättigte Monomere (a) in der wäßrigen Lösung des wasserlöslichen Polymeren (b) polymerisiert wird, bildet das erhaltene wasserlösliche äthylenische Polymere einen losen wasserhaltigen Komplex mit dem wasserlöslichen Polymeren (b) ohne in Wasser gelöst zu werden. Zwischen dem Komplex und der wäßrigen Phase tritt Phasentrennung unter Bildung mikroskopischer Teilchen auf. Man nimmt an, daß dies der Grund dafür ist, warum sich eine wäßrige Dispersion von niedriger Viskosität ergibt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß, da das erhaltene wasserlösliche äthylenische Polymere und das ursprünglich vorliegende wasserlösliche Polymere (b) sich nicht ineinander lösen, das erhaltene Polymere und die wäßrige Lösung des Polymeren (b) der Phasentrennung mit fortschreitender Polymerisation unterworfen werden. Das erhaltene Polymere wird somit zu mikroskopisch kleinen Kügelchen und dispergiert sich in der wäßrigen Lösung des wasserlöslichen Polymeren (b), wodurch eine wäßrige Dispersion von niedriger Viskosität gebildet wird.

Wenn eine ausreichende Menge Wasser zu der erhaltenen wäßrigen Dispersion zugegeben wird, wird der Zustand der Phasentrennung in einfacher Weise zerstört unter Bildung einer gleichmäßigen wäßrigen Lösung.

Zur Bildung eines wasserlöslichen Polymeren befähigte äthylenisch ungesättigte Monomere (a), die nach dem Verfahren der Erfindung polymerisiert werden können, sind bekannt. Die meisten dieser Monomeren enthalten eine Acrylgruppe im Molekül. Diese Monomeren werden in typischer Weise durch die folgenden Formeln (I, II, III) wiedergegeben.

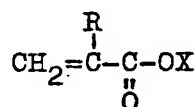
(I)



worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R^2 und R^3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Zu Monomeren der Formel (I) gehören Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diäthylacrylamid, N,N-Diäthylmethacrylamid, N-Methyl-N-äthylacrylamid, N-Methyl-N-äthylmethacrylamid, N-Hydroxyäthylacrylamid, und N-Hydroxyäthylmethacrylamid.

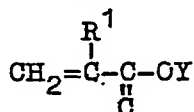
(II)



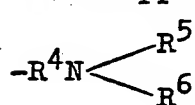
worin R ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder ein Halogenatom und X ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall oder $-\text{NH}_4$ bedeuten.

Zu Monomeren der Formel (II) gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Natriumacrylat, Kaliumacrylat, Natriummethacrylat, Kaliummethacrylat, Ammoniumacrylat, Ammoniummethacrylat, α -Chloracrylsäure, α -Bromacrylsäure und α -Fluoracrylsäure.

(III)



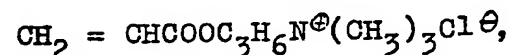
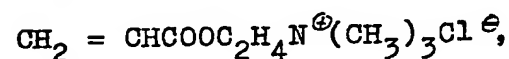
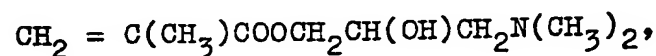
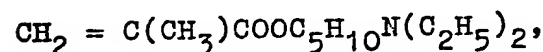
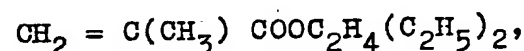
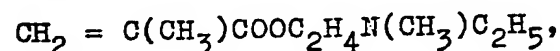
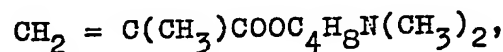
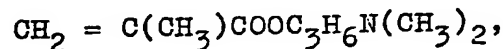
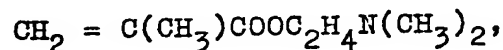
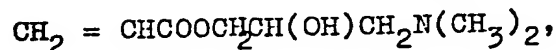
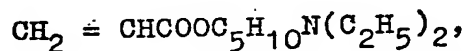
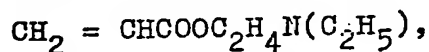
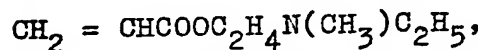
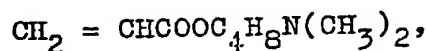
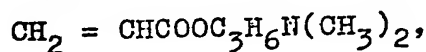
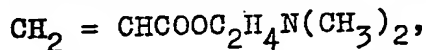
worin R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und Y die Gruppierungen

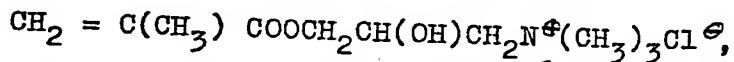
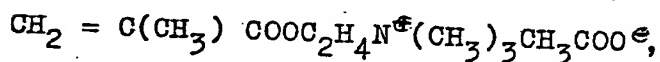
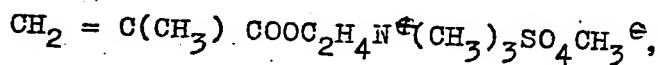
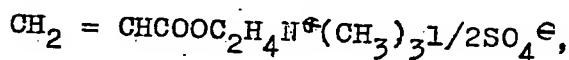
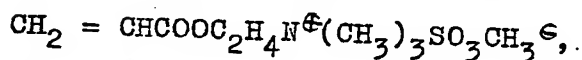
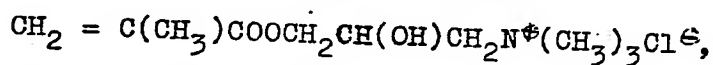
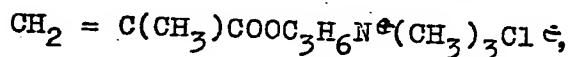
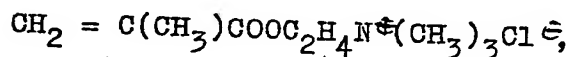
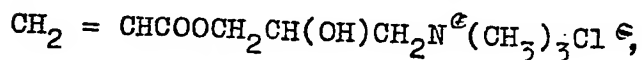
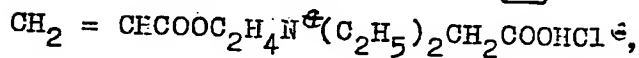
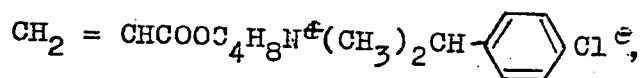


Z^e bedeuten, wobei

R^4 und R^7 einen Alkylenrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^5 , R^6 , R^8 und R^9 einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^{10} einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Benzylrest oder $-\text{CH}_2\text{COOH}$ und Z ein Halogenatom, SO_3OCH_3 , $1/2 \text{SO}_4$, CH_3SO_3 oder CH_3COO bedeuten.

Monomere der Formel (III) umfassen folgende :





Andere äthylenisch ungesättigte Monomere, die zur Bildung wasserlöslicher Polymerer befähigt sind, wie beispielsweise Styrolsulfonsäure, Vinylpyridin und Vinylpyrrolidon, die außerhalb der Formeln (I), (II) und (III) stehen, können auch als Ausgangsmaterialien im Verfahren der Erfindung eingesetzt werden.

Die vorstehenden Monomeren (a) können entweder einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehreren verwendet werden.

Andere Monomere, die nicht zur Bildung von wasserlöslichen hohen Polymeren befähigt sind, können als Comonomere in Mengen eingesetzt werden, welche bei Verwendung zusammen mit dem Monomeren (a) zu wasserlöslichen Polymeren führen. Beispiele derartiger Comonomerer sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Vinylacetat.

Aus den Monomeren (I),(II) und (III) hergestellte wasserlösliche Polymere unterscheiden sich voneinander hinsichtlich der Eigenschaften und werden für Anwendungen mit Eignung für die entsprechenden Eigenschaften eingesetzt.

Das im Verfahren der Erfindung verwendete wasserlösliche Polymere (b) ist gleichfalls ein bekanntes Polymeres. Geeignete wasserlösliche Polymere sind solche mit einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000 000 und die in den Polymerstruktureinheiten wenigstens eine funktionelle Gruppe aus Äther-, Hydroxyl-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Imino-, tert.-Amino-, quaternären Ammonium- und/oder Hydrazinogruppen enthalten. Von diesen werden Polymere mit einer Äthergruppe, einer Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe besonders bevorzugt. Eines oder ein Gemisch dieser Polymeren kann als Polymeres (b) verwendet werden. Es ist zweckmäßig, daß das eine Äther-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppe enthaltende Polymere in dem Gemisch in einer Menge von beispielsweise wenigstens 10 Gewichtsprozent vorliegt. Das verwendete Polymere (b) sollte von dem aus dem Monomeren (a) gebildeten Polymeren unterschieden sein.

Beispiele für das vorzugsweise im Verfahren der Erfindung verwendete Polymere (b) umfassen Polymere, welche eine Äther-, Hydroxyl- oder Carboxylgruppe enthalten, wie beispielsweise Agar, Gummi arabicum, Dextran, Stärke, Stärkederivate, Cellulosederivate, Polyäthylenglykol, Polyäthylenoxid, Polypropylenglykol, ein Copolymeres aus Äthylenglykol und Propylenglykol und Polyvinylalkohol; Polymere, welche andere Gruppen aufweisen, wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin und Polyäthylenimin.

Polyäthylenglykol, Polyäthylenoxid, Polyvinylalkohol, ein Äthylenglykol/Propylenglykocopolymeres und Polypropylenglykol werden am meisten bevorzugt.

Im Verfahren der Erfindung sind der Gehalt des Polymeren (b)

in der wäßrigen Lösung des wasserlöslichen Polymeren (b), die Menge des zu polymerisierenden Monomeren (a) und das Gewichtsverhältnis des Monomeren (a) zu dem Polymeren (b) wichtig. Diese Faktoren sind so abgestimmt, daß die gewünschte wäßrige Dispersion einer wasserlöslichen Polymermasse erhalten wird.

Die Konzentration des Polymeren (b) in der wäßrigen Lösung beträgt wenigstens 3 Teile, vorzugsweise wenigstens 5 Teile, stärker bevorzugt wenigstens 10 Teile, bezogen auf das Gewicht je 100 Gewichtsteile Wasser. Sie liegt bis zu höchstens 150 Gewichtsteilen, vorzugsweise bis zu 125 Gewichtsteilen und stärker bevorzugt bis zu 100 Gewichtsteilen. Wenn die Menge des Polymeren (b) weniger als 3 Gew.-% beträgt, ist es schwierig, eine wäßrige Dispersion mit niedriger Viskosität und guter Stabilität zu erhalten. Wenn andererseits die Menge 150 Gewichtsteile überschreitet, ist es schwierig, das Polymere (b) in Wasser zu lösen. Ferner ist, da das Polymere (b) selbst eine hohe Viskosität in Wasser aufweist, die Viskosität der endgültigen wäßrigen Dispersion des Polymeren übermäßig groß und die gewünschte Fließfähigkeit und Stabilität werden nicht erhalten.

Die Menge des zu polymerisierenden Monomeren (a) beträgt wenigstens 10 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile des Wassers als Reaktionsmedium. Die obere Grenze liegt bei 150 Gewichtsteilen, vorzugsweise 100 Gewichtsteilen. Ferner sollte das Gewichtsverhältnis von (a) : (b) im Bereich von 1 : 5 bis 5 : 1, bevorzugt bei 1 : 2,5 bis 2,5 : 1 liegen. Wenn die Menge des Monomeren (a) weniger als 10 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile Wasser beträgt, ist es schwierig, ein hochmolekulares Polymeres zu bilden. Wenn sie andererseits 150 Gewichtsteile überschreitet, wird die Viskosität der endgültigen Dispersion zu hoch und das gewünschte Produkt mit überlegener Stabilität und Fließfähigkeit kann nicht erhalten werden. Wenn das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) außerhalb des angegebenen Bereichs in dem Polymerisationsverfahren liegt, ist es schwierig, die gewünschte

wäßrige Polymerdispersion zu erhalten. Wenn beispielsweise die Menge des Monomeren (a) die durch das vorstehend angegebene Gewichtsverhältnis bestimmte Begrenzung überschreitet, wird das Endprodukt eine wäßrige Dispersion mit einer Überwiegenden Menge des aus dem Monomeren (a) gebildeten Polymeren und die Viskosität der Dispersion wird durch die Viskosität des von dem Monomeren (a) abgeleiteten Polymeren beherrscht. Wenn andererseits die Menge des Polymeren (b) die durch den obigen Bereich des Gewichtsverhältnisses angegebene Grenze überschreitet, wird das Endprodukt eine wäßrige Dispersion, die einen überwiegenden Anteil des Polymeren (b) aufweist und die Viskosität der Dispersion wird durch die Viskosität des Polymeren (b) bestimmt. In jedem Fall kann das gewünschte Produkt mit überlegener Stabilität und Fließfähigkeit nicht erhalten werden.

Die Polymerisationsreaktion schreitet in einfacher Weise durch Anwendung von Wärme fort. Vorzugsweise wird ein radikalischer Initiator, Ultraviolettlicht oder Radialstrahlen verwendet. Bei der Durchführung des Verfahrens der Erfindung wird es besonders bevorzugt, einen wasserlöslichen radikalischen Initiator, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat oder ein sogenanntes Redoxsystem, das aus einem derartigen wasserlöslichen Radikalinitiator und einem Reduktionsmittel, wie beispielsweise einem Amin oder Natriumsulfid aufgebaut ist, zu verwenden. Die Menge des Initiators liegt gewöhnlich bei 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des äthylenisch ungesättigten Monomeren (a). Der Initiator kann insgesamt zu Beginn des Polymerisationsverfahrens zugesetzt werden, oder ein Teile des Initiators kann bei Beginn der Polymerisation zugesetzt werden und der Rest kann zugegeben werden, wenn die Polymerisation fortschreitet.

Die Polymerisationsreaktionstemperatur beträgt gewöhnlich 10 bis 100°C, bevorzugt 40 bis 70°C. Die Reaktion wird so durchge-

führt, dass die Polymerisation des Monomeren (a) im wesentlichen beendet ist. Im wesentlichen beendet bedeutet, dass die Umwandlung zu wenigstens 90 % erfolgt ist. Die für diesen Zweck erforderliche Zeit liegt im allgemeinen bei etwa 3 bis 10 Stunden. Die Polymerisation kann ansatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Gegebenenfalls kann ein übliches oberflächenaktives Mittel bei der Durchführung der Polymerisationsreaktion zugegeben werden. Nichtionische, anionische und kationische oberflächenaktive Mittel, die auf dem Gebiet bekannt sind, können gemäss der Erfindung eingesetzt werden. Die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel werden jedoch bevorzugt.

Bei der Herstellung der wässrigen Polymerdispersion gemäss der Erfindung können je nach Bedarf in wasserlösliche anorganische Salze zugesetzt werden. Beispiele sind die Chloride, Nitrate, Sulfate und Phosphate von Metallen und Ammoniak. Typische Beispiele dieser anorganischen Salze sind Natriumchlorid, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat, Kaliumsulfat, Calciumphosphat, Aluminiumnitrat und Eisen(III)-sulfat. Diese anorganischen Salze können einzeln oder als Gemisch verwendet werden. Die obere Grenze für die Menge des anorganischen Salzes sollte die sein, bei der das anorganische Salz sich gleichmässig in Wasser löst. Das anorganische Salz kann auf einmal bei Beginn der Polymerisation oder intermittierend zu jedem beliebigen Zeitpunkt vom Beginn bis zum Ende der Polymerisation zugesetzt werden. Es kann auch nach Beendigung der Polymerisation zugegeben werden.

Die Zugabe der anorganischen Salze ist zu gewissem Ausmass günstig zur Verbesserung der Stabilität und der Fliessfähigkeit der erhaltenen wässrigen Dispersion. Dies geht vermutlich darauf zurück, dass das anorganische Salz Feuchtigkeit aus den erhaltenen Polymerteilchen unter Ver-

dichtung und Stabilisierung der einzelnen Polymerteilchen aufnimmt.

Falls weiterhin erforderlich, kann ein organisches Lösungsmittel, das in Wasser löslich ist, jedoch nicht befähigt ist, das erhaltene Polymere zu lösen, zu der wässrigen Dispersion der Erfindung zugegeben werden. Beispiele der organischen Lösungsmittel sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Propanol, Äthylenglykol und Glycerin; Ketone, wie beispielsweise Aceton und Methyläthylketon, Äther, wie beispielsweise Tetrahydrofuran und Dioxan, und Amide, wie beispielsweise Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Diese organischen Lösungsmittel können einzeln oder als Gemisch verwendet werden. Die Menge des organischen Lösungsmittels kann eine beliebige sein, innerhalb der das organische Lösungsmittel sich in Wasser löst. Vorzugsweise beträgt die Menge des organischen Lösungsmittels 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Wassers.

Die Anwesenheit des organischen Lösungsmittels in der Polymerisationsstufe dient vermutlich zur Induzierung der Kettenübertragung in der Polymerisationsreaktion und zur Verringerung des Polymerisationsgrades des erhaltenen Polymeren. Es ist somit zweckmässig, das organische Lösungsmittel nach Beendigung der Polymerisationsreaktion zuzugeben. Die Zugabe des organischen Lösungsmittels trägt zu gewissem Ausmass zur Verbesserung der Stabilität und Fließfähigkeit der erhaltenen wässrigen Dispersion bei. Der Mechanismus dafür ist vermutlich der gleiche wie im Fall der Zugabe der anorganischen Salze.

Falls erforderlich, kann die wässrige Dispersion der Erfindung ferner andere Zusätze enthalten, wie beispielsweise Färbungsmittel, Pigmente, Farbstoffe und Parfüms.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen.

Beispiel 1

In einen mit Rührer, Rückflusskühler und Stickstoffeinlassrohr ausgestatteten 500 ml-Kolben wurden 100 g Wasser und 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 eingebracht. Sie wurden unter Bildung einer Lösung vermischt und 30 g Acrylamid wurden zugegeben. Unter Durchspülen des Innern des Kolbens mit Stickstoffgas wurden 1,2 ml einer 0,84%igen wässrigen Ammoniumpersulfatlösung und 3 ml einer 2%igen wässrigen Triäthanolaminlösung als Polymerisationsinitiatoren zugegeben. Die Polymerisation erfolgte unter Rühren des Reaktionssystems bei 45° C. Mit Fortschreiten der Polymerisation bildeten sich feine Teilchen in dem Reaktionssystem und das Rühren konnte leicht fortgesetzt werden. In 5 Stunden war die Polymerisation beendet und das restliche Acrylamid in der erhaltenen wässrigen Dispersion wurde quantitativ durch Flüssigkeitschromatographie analysiert. Es wurde festgestellt, dass die Menge des restlichen Acrylamids 0,024 % der eingebrachten Menge betrug und somit lag die Umwandlung bei mehr als 99 %. Die Viskosität der erhaltenen wässrigen Dispersion, gemessen durch ein Drehviskosimeter, betrug 820 Poisen bei 30° C.

Die erhaltene wässrige Dispersion war nach Ablauf 1 Monats stabil. Die Dispersion wurde mit reinem Wasser zu einer Polyacrylamidkonzentration von 1 % vermischt und das Gemisch wurde gerührt. In 1 Stunde erhielt man eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität, gemessen mit einem Drehviskosimeter, von 12 Poisen.

Eine 1%ige, wässrige Lösung von handelsüblichem pulverförmigem hochmolekularem Polyacrylamid (mit einer Intrinsicviskosität, gemessen in einer 1n-wässrigen Natriumchloridlösung, von 17, was einem Molekulargewicht von etwa 500

Millionen entspricht) besaß eine Viskosität, gemessen mit einem Drehviskosimeter, von 14 Poisen.

Es wurde somit festgestellt, dass das in diesem Beispiel gebildete Polyacrylamid genau das gleiche hohe Molekulargewicht besass.

In einem Kaolintest, der ein Mass für die Ausfällbarkeit eines Flockungsmittels darstellt, zeigte die in diesem Beispiel erhaltene wässrige Dispersion (Polyacrylamidkonzentration 1 %) ein besseres Ergebnis als die handelsübliche Lösung (Polyacrylamidkonzentration 1 %).

Der Kaolinflockungstest wurde durchgeführt, indem eine wässrige Suspension, die 3 Gew.% feines Kaolinpulver enthält, in einen 100 ml-Messzylinder mit einem Deckel gegeben wurde, eine bestimmte Menge des Flockungsmittels zugegeben wurde, der Zylinder gekippt wurde, um das Gemisch zu rühren, dann der Zylinder stehengelassen wurde und das Absetzmaass der Flocken gemessen wurde.

Tabelle I

	Menge (ppm)	Absetzmaass (cm/sec)
Erfindung	10	1,6
Handelsübliches Material	10	1,4

Vergleichsbeispiel 1

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass kein Polyäthylenglykol verwendet wurde. In 2 bis 3 Minuten nach der Zugabe des Polymerisationsinitiators erhöhte sich die Viskosität und das Rühren versagte.

Beispiel 2

100 g Wasser, 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 und 5 g lösliche Stärke wurden unter Bildung einer Lösung vermischt und dann wurden 8 g Acrylamid und 2 g Acrylsäure zugegeben. Zu dem Gemisch wurden 1,12 g Natriumhydroxid zur Neutralisation zugesetzt. Dann wurde die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Mit Fortschreiten der Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch trüb und erhielt ein milchig-trübes Aussehen. Es konnte ausreichend gerührt werden, obgleich ein geringer Anstieg der Viskosität auftrat. Die erhaltene wässrige Dispersion besass eine Viskosität von 440 Poisen.

Die wässrige Dispersion wurde mit dem 10fachen ihres Volumens an reinem Wasser vermischt und gerührt. In etwa 1 Stunde wurde eine gleichmässige wässrige Lösung mit einer Viskosität von 14 Poisen erhalten.

Beispiel 3

100 g Wasser, 5 g Polyvinylalkohol und 20 g Polyvinylpyrrolidon wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. 25 g Dimethylacrylamid wurden zugesetzt und die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 630 Poisen durchgeführt.

Wenn die wässrige Dispersion mit dem 5fachen ihres Volumens an Wasser vermischt und gerührt wurde, wurde eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 12 Poisen in etwa 1 Stunde erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Menge des Polyäthylenglykols zu 2 g verändert wurde. In 2 bis 3 Minuten nach der Einleitung der Polymerisation stieg die Viskosität des Reaktionssystems abrupt und in 5 Minuten wurde das Reaktionsgemisch gelartig und konnte nicht mehr gerührt werden.

Beispiel 4

100 g Wasser, 40 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 und 10 g Acrylamid wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Zu der Lösung wurden 4 g nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel (EMULGEN PP 150, ein Produkt der Kao Atlas Co., Ltd.) zugesetzt und die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 480 Poisen erhalten wurde.

Die wässrige Dispersion war stabil und selbst nach Ablauf von 2 Monaten trennte sich Wasser nicht als obere Schicht ab. Wenn diese Dispersion mit dem 30fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und gerührt wurde, wurde eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 16 Poisen in etwa 40 Minuten erhalten.

Beispiel 5

100 g Wasser, 15 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 6000, 5 g Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 und 5 g Polyäthylenimin wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Zu der Lösung wurden 20 g Acrylamid

909851/0850

und 20 g Aminoäthylmethacrylat zugegeben und ferner wurden 3 g eines kationischen oberflächenaktiven Mittels (Amiet 208, ein Produkt der Kao-Atlas Co., Ltd.) zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren wurden 1 ml einer 0,75%igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid und 3 ml einer 2%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung zugegeben. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 580 Poisen erhalten.

Die wässrige Dispersion war mehr als 2 Monate stabil. Wenn die Dispersion mit dem 25fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt wurde, erhielt man eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 11 Poisen in etwa 40 Minuten.

Beispiele 6 bis 8

100 g Wasser, 15 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 und 10 g Polyvinylpyrrolidon wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 30 g Acrylamid in der Lösung gelöst und Natriumchlorid wurde ferner in den in Tabelle II angegebenen Mengen zugesetzt. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II

<u>Beispiel</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Menge an zugesetztem Natriumchlorid (g)	0	5	10
Viskosität der wässrigen Dispersion (Poisen)	450	430	430
Viskosität der auf eine Konzentration von 1 % verdünnten Dispersion (Poisen)	16	17	17
Zur Bildung einer wässrigen Lösung durch Verdünnung erforderliche Zeit (min)	60	30	10

Beispiele 9 bis 11

100 g Wasser, 10 g Polyvinylalkohol, 1 g Poly-(natriumacrylat), 10 g Acrylamid und 10 g Aminoäthylmethacrylat wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Methanol wurde in den in Tabelle III angegebenen Mengen zu der erhaltenen Dispersion zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III

<u>Beispiel</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
Menge an zugesetztem Methanol (g)	0	10	30
Viskosität der Dispersion (Poisen)	470	250	100
Viskosität der durch Verdünnung auf eine Konzentration von 1 % erhaltenen wässrigen Lösung (Poisen)	12	13	12

Beispiel 12

100 g Wasser, 50 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 4000, 50 g Polyvinylpyrrolidon und 100 g N-Methylacrylamid wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 860 Poisen durchgeführt.

Wenn diese wässrige Dispersion mit dem 35fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt wurde, wurde eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 10 Poisen in etwa 60 Minuten erhalten.

Beispiel 13

100 g Wasser, 80 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 7500 und 70 g N-Hydroxyäthylacrylamid wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 750 Poisen durchgeführt.

Wenn die wässrige Dispersion mit dem 30fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt wurde und gerührt wurde, erhielt man eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 15 Poisen in etwa 60 Minuten.

Beispiel 14

100 g Wasser wurden mit 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 unter Bildung einer Lösung vermischt. Zu der Lösung wurden 30 g Acrylsäure und 16,65 g Natriumhydroxid zugegeben. Ferner wurde eine 10%ige, wässrige Natriumhydroxidlösung zur Einstellung des

pH-Wertes der Lösung auf 12 zugesetzt. Im übrigen wurde die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Mit Fortschreiten der Polymerisation wurde das Reaktionsgemisch eine milchig trübe Suspension mit einer gewissen Viskosität, sie konnte jedoch leicht bis zum Ende der Polymerisation gerührt werden. Nach der Polymerisation wurde die restliche Acrylsäure in der wässrigen Dispersion durch Flüssigchromatographie quantitativ bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Menge der Restacrylsäure 0,022 % betrug und die Umwandlung bei mehr als 99 % lag. Die erhaltene wässrige Dispersion besass eine Viskosität, gemessen durch ein Drehviskosimeter, von 780 Poisen. Die wässrige Dispersion war selbst nach Ablauf eines Monats stabil.

Wenn die wässrige Dispersion mit reinem Wasser auf eine Poly-(natriumacrylat)-konzentration von 0,5 % verdünnt wurde, bildete sich eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 5 Poisen in 1 Stunde.

Eine 0,5%ige wässrige Lösung einer handelsüblichen pulverförmigen Poly-(natriumacrylats) mit hohem Molekulargewicht besass eine Viskosität, gemessen mit einem Drehviskosimeter, von 5,5 Poisen. Es ist somit ersichtlich, dass das in diesem Beispiel gebildete Poly-(natriumacrylat) etwa das gleiche hohe Molekulargewicht besass.

Vergleichsbeispiel 3

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass Polyäthylenglykol nicht verwendet wurde. In etwa 2 bis 3 Minuten nach Zugabe der Polymerisationsinitiatoren stieg die Viskosität des Reaktionssystems an und ein Rühren war nicht mehr möglich.

Beispiel 15

100 g Wasser, 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 und 5 g lösliche Stärke wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Zu der Lösung wurden 8 g Acrylsäure, 2 g Acrylamid und 4,44 g Natriumhydroxid zugegeben. Ferner wurde eine 10%ige wässrige Natriumhydroxidlösung zur Einstellung des pH-Wertes des Gemischs auf 12 zugesetzt.

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 450 Poisen durchgeführt.

Wenn diese wässrige Dispersion mit dem 20Fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und gerührt wurde, wurde eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 5 Poisen in etwa 1 Stunde erhalten.

Beispiel 16

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 25 g Methacrylsäure anstelle von 25 g Dimethylacrylamid zugegeben wurden und 6,98 g Natriumhydroxid zur Neutralisation zugesetzt wurden. Auf diese Weise wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 420 Poisen erhalten.

Diese wässrige Dispersion war selbst nach Ablauf eines Monats stabil. Dann wurde die wässrige Dispersion mit reinem Wasser auf eine Poly-(natriummethacrylat)-Konzentration von 1 % verdünnt. In etwa 1 Stunde wurde eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 6 Poisen erhalten.

Vergleichsbeispiel 4

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Menge des Polyäthylenglykols auf 2 g verändert wurde. In 2 bis 3 Minuten nach Einleitung der Polymerisation stieg die Viskosität des Reaktionssystems abrupt an und in 5 Minuten wurde es gelartig und konnte nicht länger gerührt werden.

Beispiel 17

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 4 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Menge des Polyäthylenglykols zu 30 g verändert wurde und 60 g Acrylsäure anstelle von 10 g Acrylamid verwendet wurden. Auf diese Weise wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 400 Poisen erhalten.

Die wässrige Dispersion war stabil und selbst nach Ablauf von 2 Monaten trat keine Flockung ein. Wenn diese Dispersion mit dem 60fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und gerührt wurde, entstand eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 6 Poisen in etwa 45 Minuten.

Beispiel 18

100 g Wasser, 15 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 6000, 5 g Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1000 und 5 g Polyäthylenimin wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Zu der erhaltenen Lösung wurden 20 g Acrylsäure und 20 g Methacrylsäure zugegeben. Dann wurde Natriumhydroxid zur Neutralisation der Lösung zugesetzt. 2 g eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels (EMULGEN PP 230, ein Produkt der Kao-Atlas Co, Ltd.)

und 1 g eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels (EMULGEN 903, ein Produkt der Kao-Atlas Co., Ltd.) wurden zugegeben, und als Polymerisationsinitiator wurden 3 ml einer 2%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung zugesetzt.

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 470 Poisen durchgeführt.

Diese wässrige Dispersion war selbst nach Ablauf von 2 Monaten stabil. Wenn diese Dispersion mit dem 50fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und gerührt wurde, erhielt man eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 5,5 Poisen in etwa 45 Minuten.

Beispiele 19 bis 21

100 g Wasser, 15 g Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 20 000) und 10 g Polyvinylalkohol wurden unter Bildung einer Lösung vermischt und 30 g Acrylsäure wurden ferner gelöst. Natriumchlorid wurde in den in Tabelle IV angegebenen Mengen zugegeben und die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

<u>Beispiel</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
Menge an zugesetztem Natriumchlorid (g)	0	10	15
Viskosität der wässrigen Dispersion (Poisen)	570	320	200
Viskosität (Poise) der durch Verdünnen der Dispersion auf 1 % erhaltenen wässrigen Lösung	5,5	5,4	5,5
Zur Bildung der wässrigen Lösung erforderliche Zeit (min)	45	15	7

Beispiele 22 bis 24

100 g Wasser, 5 g Polyvinylalkohöl und 10 g Polyvinylpyrrolidon wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 10 g Acrylsäure und 10 g Methacrylsäure zugegeben und ohne Neutralisation polymerisiert. Nach Beendigung der Polymerisation wurde Methanol in den in Tabelle V angegebenen Mengen zugesetzt. Die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle V

<u>Beispiel</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>
Menge des Methanols (g)	0	10	30
Viskosität der Dispersion (Poisen)	550	220	70
Viskosität (Poise) der durch Verdünnen auf 1 % erhaltenen Lösung	5,5	5,6	5,6

Beispiel 25

100 g Wasser, 50 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 6000 und 50 g Polyvinylpyrrolidon wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 100 g α -Chloracrylsäure zugegeben. Zu der Lösung wurden 6 ml einer 2%igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung zugesetzt.

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 890 Poisen durchgeführt.

Die Dispersion wurde mit reinem Wasser auf eine Poly-(kalium- α -chloracrylat)-Konzentration von 0,5 % verdünnt. Die verdünnte Dispersion wurde gerührt und in etwa 60 Minuten wurde eine gleichmässige Lösung mit einer Viskosität von 7 Poisen erhalten.

Beispiel 26

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Stickstoffeinlassrohr ausgestatteten 300 ml-Kolben wurden 100 g Wasser und 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 36 g Dimethylaminoäthylmethacrylat zugegeben. Unter Ausspülen des Innern des Kolbens mit Stickstoffgas wurden 5 ml einer 1%igen wässrigen Ammoniumpersulfatlösung und 5 ml einer 6%igen wässrigen Triäthanolaminlösung zugegeben. Die Polymerisation wurde bei 60° C unter Rühren in einer Atmosphäre aus Stickstoffgas durchgeführt. Mit dem Fortschreiten der Polymerisation wurde das Reaktionssystem trübe und erhielt ein milchiges Aussehen und seine Viskosität nahm langsam zu. Jedoch konnte ausreichend gerührt werden. In 3 Stunden war die Polymerisation beendet. Das restliche

Monomere in der wässrigen Dispersion wurde durch Flüssigchromatographie quantitativ bestimmt. Es wurde gefunden, dass die Menge des Restmonomeren 0,015 % betrug, und die Umwandlung bei mehr als 99 % lag. Die Viskosität der erhaltenen wässrigen Dispersion, gemessen durch ein Drehviskosimeter bei 30° C, betrug 250 Poisen.

Wenn diese wässrige Dispersion auf das 30Fache ihres Volumens mit Wasser zu einer Poly-(dimethylaminoäthylmethacrylat)-Konzentration von 1 % verdünnt wurde, bildete sich rasch eine gleichmässige wässrige Lösung. Die wässrige Lösung besass eine Viskosität von 4,5 Poisen bei 30° C bestimmt durch Drehviskosimeter. Die wässrige Dispersion war selbst nach Ablauf 1 Monats stabil.

Vergleichsbeispiel 5

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass das Polyäthylenglykol nicht verwendet wurde. In 3 bis 5 Minuten nach Zugabe der Polymerisationsinitiatoren stieg die Viskosität des Reaktionssystems abrupt an unter Erzeugung des Weissenberg-Effektes. Auf diese Weise konnte das Reaktionssystem nicht mehr gerührt werden.

Beispiel 27

100 g Wasser, 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 und 5 g lösliche Stärke wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 6 g Dimethylaminoäthylmethacrylat und 4 g Acrylamid zugegeben. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde trübe und erhielt ein milchiges Aussehen mit Fortschreiten

der Polymerisation. Obgleich eine gewisse Zunahme hinsichtlich der Viskosität bemerkt wurde, konnte voll gerührt werden. Die erhaltene wässrige Dispersion besass eine Viskosität von 300 Poisen.

Wenn diese wässrige Dispersion auf das 8Fache ihres Volumens mit Wasser verdünnt wurde, wurde eine gleichmässige wässrige Lösung mit einer Viskosität von 7,5 Poisen erhalten.

Vergleichsbeispiel 6

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die Menge des Polyäthylenglykols auf 2 g verändert wurde. In 3 bis 5 Minuten nach der Zugabe des Polymerisationsinitiators stieg die Viskosität des Reaktionsgemischs abrupt an. In 10 Minuten wurde es gelartig und konnte nicht mehr gerührt werden.

Beispiel 28

100 g Wasser, 5 g Polyvinylalkohol und 20 g Polyvinylpyrrolidon wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 18,8 g Diäthylaminoäthylacrylat zugegeben und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 340 Poisen polymerisiert.

Wenn die wässrige Dispersion mit Wasser auf das 15Fache ihres Volumens verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 3,0 Poisen.

Beispiel 29

100 g Wasser, 16 g Polyäthylenglykol mit einem Mole-

kulargewicht von 11 000 und 1 g Polyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 100 000 wurden vermischt. Dann wurden 33 g β -Methacroyloxyäthyltrimethylammoniumchlorid zugegeben. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 450 Poisen durchgeführt.

Wenn diese wässrige Dispersion auf das 22Fache ihres Volumens mit Wasser verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 2,7 Poisen.

Beispiel 30

100 g Wasser, 12,5 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 und 1 g Polyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 1 000 000 bis 1 700 000 wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 20 g β -Methacroyloxyäthyltrimethylammoniumchlorid und 17,5 g Acrylamid zugegeben. Während das Innere des Kolbens mit Stickstoffgas durchgespült wurde, wurden 1 ml 0,75%iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung und 3 ml einer 2%igen wässrigen Natriumbisulfitlösung zugegeben. Die Polymerisation wurde während 4 Stunden bei 45° C unter Rühren durchgeführt. Nach Einleiten der Polymerisation wurde das Reaktionssystem unmittelbar trübe und erhielt ein milchiges Aussehen und die Viskosität des Systems nahm langsam zu. Es konnte jedoch voll gerührt werden. Die erhaltene wässrige Dispersion besass eine Viskosität von 530 Poisen.

Wenn diese wässrige Dispersion mit Wasser auf das 25Fache ihres Volumens verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 8 Poisen.

Beispiel 31

100 g Wasser, 15 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 6000 und 2 g Polyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 500 000 wurden unter Bildung einer Lösung vermischt. Dann wurden 3 g eines oberflächenaktiven Mittels (EMULGEN PP 290) zugegeben. Dann wurden 20 g Dimethylamino-äthylmethacrylat und 10 g Methacrylamid zugesetzt. Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 unter Erhalt einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 450 Poisen durchgeführt.

Wenn diese wässrige Dispersion mit Wasser auf das 22Fache ihres Volumens verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 8,5 Poisen.

Beispiel 32

100 g Wasser und 20 g Polyvinylalkohol wurden unter Bildung einer Lösung vermischt und dann wurden 30 g Acrylamid und 5 g Acrylnitril zugegeben. Im übrigen wurde die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Bildung einer wässrigen Dispersion mit einer Viskosität von 550 Poisen durchgeführt.

Wenn diese wässrige Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 17 Poisen.

Beispiel 33

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 32 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 2 g Vinylacetat anstelle von 5 g Acrylnitril verwendet wurde.

909851/0950

ORIGINAL INSPECTED

Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 500 Poisen erhalten. Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene Lösung eine Viskosität von 16 Poisen.

Beispiel 34

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 100 g Wasser mit 20 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000 unter Bildung einer Lösung vermischt wurden und dann 25 g Acrylamid und 5 g N-Vinylpyrrolidon zugesetzt wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 600 Poisen hergestellt.

Wenn diese wässrige Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die wässrige Lösung einer Viskosität von 18 Poisen.

Beispiel 35

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 34 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 5 g N-Vinylpyridin anstelle von 5 g N-Vinylpyrrolidon verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 500 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 15,5 Poisen.

Beispiel 36

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 100 g

Wasser, 15 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 20 000, 1 g Polyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 100 000 bis 150 000 und 30 g Acrylamid verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 450 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 18 Poisen.

Beispiel 37

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 100 g Wasser, 15 g Polyäthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 10 000, 1 g Polyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von 1 000 000 bis 1 700 000 und 30 g Acrylamid verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 500 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 17.5 Poisen.

Beispiel 38

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 100 g Wasser, 20 g Polyvinylalkohol, 30 g Acrylsäure, 16,2 g Natriumhydroxid und 5 g Acrylnitril verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 450 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 0,5 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 7 Poisen.

Beispiel 39

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 38 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 2 g Vinylacetat anstelle von 5 g Acrylnitril verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 400 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 0,5 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 6,8 Poisen.

Beispiel 40

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 30 g Dimethylamino-2-hydroxypropylmethacrylat anstelle von 36 g Dimethylaminoäthylmethacrylat verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 270 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 5,5 Poisen.

Beispiel 41

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 30 g Dimethylaminoäthylacrylat anstelle von 36 g Dimethylaminoäthylmethacrylat verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 290 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 5 Poisen.

Beispiel 42

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 30 g β -Methacroyloxyäthyltrimethylammoniumsulfat anstelle von 36 g Dimethylaminoäthylmethacrylat verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 260 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 4,7 Poisen.

Beispiel 43

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 30 g Dimethylaminoäthylmethacrylat und 5 g Acrylnitril anstelle von 36 g Dimethylaminoäthylmethacrylat verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 180 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 4 Poisen.

Beispiel 44

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 43 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 2 g Vinylacetat anstelle von 5 g Acrylnitril verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 220 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 4,5 Poisen.

Beispiel 45

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 26 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 30 g B-Methacroyloxytrimethylammoniumchlorid und 5 g N-Vinylpyrrolidon anstelle von 36 g Dimethylaminoäthylmethacrylat verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 230 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 3,8 Poisen.

Beispiel 46

Die Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 45 mit der Ausnahme durchgeführt, dass 5 g N-Vinylpyridin anstelle von 5 g N-Vinylpyrrolidon verwendet wurden. Es wurde eine wässrige Dispersion mit einer Viskosität von 210 Poisen erhalten.

Wenn diese Dispersion auf eine Polymerkonzentration von 1 % verdünnt wurde, besass die erhaltene wässrige Lösung eine Viskosität von 4 Poisen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)